

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-223261

⑪ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)10月1日
 C 08 L 77/06 L Q W 8416-4J
 C 08 K 13/04 K K T A-6845-4J
 K L C B-6845-4J
 //(C 08 L 77/06
 77:02)
 (C 08 K 13/04
 3:34
 7:08)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属メッキ性に優れた成形用ポリアミド樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-65801

⑯ 出 願 昭61(1986)3月26日

⑰ 発 明 者 清 水 仙 三 平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内
 ⑱ 発 明 者 野 村 勇 夫 平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内
 ⑲ 発 明 者 山 宮 和 夫 平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内
 ⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

金属メッキ性に優れた成形用ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) ① キシリレンジアミンと α , ω -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂20~98重量%、
 ② ナイロン66 1~50重量%及び
 ③ ナイロン6 1~30重量%
 からなるポリアミド樹脂組成物100重量部に対し
 (b) 粉末状ワラストナイト5~100重量部及び
 (c) チタン酸カリウム繊維5~80重量部
 を配合してなる成形用ポリアミド樹脂組成物
 (2) 粉末状ワラストナイトが平均粒径20ミクロン以下であり、チタン酸カリウム繊維が平均繊維径1ミクロン以下及び平均繊維長5~100

ミクロンで且つ平均繊維長/平均繊維径比率が10以上の単繊維である、特許請求の範囲(1)項記載の成形用ポリアミド樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は優れた機械的性質と金属メッキ性を兼ね備えた成形物を提供する成形用ポリアミド樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

近年、省エネルギーの立場から自動車の軽量化の必要性が増し、ナンバープレートホルダー、ミラーベース、ドアハンドル、ホイルキャップ等に、金属メッキした樹脂製部品が使用されるようになっており、又自動車部品以外でも、耐熱アクセサリやランプ鏡面等でも樹脂への材料転換が図られており、従来の金属素材に代替できる、耐熱性、機械強度、剛性等に優れると共に金属メッキ性の良い、即ち、メッキの外観や密着強度に優れた成形材料が要求されている。

この目的に沿ったものとして、特開昭57-123231に、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂に粉末状ワラストナイトを配合した金属メッキ性に優れた成形用樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この樹脂組成物の熱変形温度は165℃と低く、又曲げ強度が1200 kg/cm²以下、曲げ弾性率が76000 kg/cm²以下であり、機械的性質、熱的性質共に満足しうるものではない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、これら従来技術の欠点を払拭した、優れた機械的性質と金属メッキ性とを兼ね備えた成形物を提供する成形用ポリアミド樹脂組成物を得ることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意研究の結果、本発明に到達した。

而して本発明は、(a)①キシリレンジアミンと α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂(以下「MXナイロン」と略記する)、

而して、MXナイロン、ナイロン6及びナイロン66からなるポリアミド樹脂組成物中における各ナイロンの割合は、MXナイロンが20～98重量%、好ましくは20～98重量%、ナイロン6が1～30重量%、好ましくは5～20重量%、ナイロン66が1～50重量%、好ましくは3～30重量%である。

ナイロン6の割合が1重量%未満の場合は良好なエッチングが行われ難く、光沢のあるメッキ表面外観の優れたものは得られず、30重量%を超えると機械的強度、剛性、耐熱性が低下する。一方ナイロン66の割合が1重量%未満の場合は成形性改良の効果の効果が得られず、50重量%を超えると機械的強度、剛性が低下する。

本発明で使用するワラストナイトは、メッキ用強化ポリアミドの強化材として、各種強化材の中で優れたものであり、ワラストナイトを添加したポリアミドは、無機酸水溶液による良好なエッチングを受け易く、均一で且つ接着強度の高い光沢あるメッキ層を形成することができる。ワラスト

②ナイロン66及び③ナイロン6からなるポリアミド樹脂組成物に対し(a)粉末状ワラストナイト及び(b)チタン酸カリウム繊維を配合してなる成形用ポリアミド樹脂組成物である。

本発明で使用するMXナイロンは、メタキシリレンジアミン単独、又はメタキシリレンジアミン60重量%以上とパラキシリレンジアミン40重量%以下とからなるキシリレンジアミン混合物と α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸との重縮合反応により得られるポリアミド樹脂であり、 α 、 ω -直鎖脂肪族二塩基酸としては、炭素数6～12のもの、例えば、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカン2酸等が適当であるが、成形性及び成形物の性能等のバランスを考慮すると、アジピン酸が特に好ましい。

ナイロン6はMXナイロンのエッチング性を高める効果を有するものであり、一方ナイロン66はMXナイロンの成形性を高める効果、言い換えると成形サイクルを短縮させる効果を有するものである。

ナイトは一般市販のものが使用しうるが、成形品表面の粗化が過大となってメッキ表面外観を損なうことを防ぐために、粒径が20ミクロン以下、好ましくは5ミクロン以下のものが適当である。

所かるワラストナイトの配合量は、MXナイロン、ナイロン6及びナイロン66からなるポリアミド樹脂組成物100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは10～90重量部であり、5重量部未満の場合はエッチングによる成形品表面の粗化が不十分となって、メッキ層の密着強度が低くなり、100重量部を超えると成形加工性が悪くなり、表面平滑性の良い成形品が得難く、メッキ層の表面外観が損なわれる。

チタン酸カリウム繊維は、メッキ外観を損なうことなくポリアミド樹脂の強化を図れる効果を有するものである。チタン酸カリウム繊維は、一般市販のものが使用しうるが、平均繊維径1ミクロン以下及び平均繊維長5～100ミクロンで且つ平均繊維長/平均繊維径比率が10以上の単繊維が適当である。

斯かるチタン酸カリウム繊維の配合量は、MX
ナイロン、ナイロン6及びナイロン66からなる
ポリアミド樹脂組成物100重量部に対して、5
～80重量部、好ましくは10～60重量部であ
り、5重量部未満の場合は補強効果が小さくて期
待する機械的強度、剛性が得られず、80重量部
を超えると成形加工性が悪化してメッキ層の表面
外觀が損なわれると共にメッキ層の密着強度も低
下する。

以上に述べた各成分の混合は、種々の方法によ
って行うことが出来るが、通常のペント式押出機
又は類似の装置を使用し、ポリアミド樹脂組成物
の融点より5～50℃高い温度で溶融混練する方
法が適当である。

本発明の組成物は、通常の添加剤、例えば、酸
化、熱、紫外線等による劣化に対する安定剤若し
くは防止剤、核化剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止
剤、滑剤等を、本発明の組成物の物性に悪影響を
与えない範囲で、一種又は二種以上添加すること
が出来る。

冷却温度：18秒

(2) 物性試験法（何れも20℃絶乾状態で測定）

引張強度：ASTM D638

引張伸び：ASTM D638

引張弾性率：ASTM D638

曲げ強度：ASTM D790

曲げ弾性率：ASTM D790

アイゾット衝撃：ASTM D256

熱変形温度：ASTM D648

比重：ASTM D792

(3) 金属メッキ手順・条件

①手順1 エッチング工程

36%塩酸250ml/l及び奥野製薬工業株式
会社製エッチャント300ml/lを用い、35
℃で10分間処理

②手順2 ポストエッチング工程

36%塩酸50ml/lを用い、35℃で3分間
処理

③手順3 キャラクラizing工程

エニレックスCT（荏原ユーザライト株式会

〔作用及び発明の効果〕

本発明のポリアミド樹脂組成物成形品は、引張
強さ、曲げ強さ、引張弾性率、曲げ弾性率等の機
械的特性、熱変形温度等の熱的特性に優れている
という特性も損なわず有していると共に、無機酸
水溶液によるエッチングを受け易く金属メッキ性
に優れ、メッキ層の密着強度の高いものであり、
従って本発明の成形用ポリアミド樹脂組成物は、
エンジニアリングプラスチックとして極めて有
用である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明す
る。

なお、実施例中「部」は、重量部を表す。又、
試験片の成形・メッキ条件、試験方法は次の如く
である。

(1) 試験片成形条件

金型温度：130℃

樹脂温度：260℃

射出時間：10秒

社製）50ml/l及び36%塩酸50ml/lを用
い、35℃で5分間処理

④手順4 アクセレーティング工程

36%塩酸100ml/lを用い、35℃で10
分間処理

⑤手順5 ポストアクセレーティング工程

水酸化ナトリウム10g/l及びりん酸水素ナ
トリウム($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)20g/lを用い、3
5℃で3分間処理

⑥手順6 無電解ニッケルメッキ工程

エニレックスMU-1（荏原ユーザライト株
式会社製）100ml/l及びエニレックスMU
-2（荏原ユーザライト株式会社製）100
ml/lをアンモニア水でpH8.5に調整して用い
35℃で10分間処理

⑦手順7 PDC処理工程

荏原ユーザライト株式会社製PDC液10ml
/l及び95%硫酸30ml/lを用い、35℃で
2分間処理

⑧手順8 電気銅メッキ工程

硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 200g/l、UBAC
MV (荏原ユーザイト株式会社製) 4ml
/l、UBAC EP (荏原ユーザイト株式
会社製) 0.3ml/l及び36%塩酸0.1ml/lを
用い、室温下で60分間処理

(4) メッキ性試験

メッキ層密着強度：メッキ表面に巾1cmの切込
みを入れ、メッキ皮層を露地と直角方向に引
張りながら剥離する場合の力を測定する。

メッキ層外観：目視判定による

○=良 △=可 ×=不可

実施例1

数平均分子量16000のポリメタキシリレン
アジバミド(以下「ナイロンMXD6」と略記す
る) 55重量部、ナイロン6 5重量部、平均粒
径3.5ミクロンのワラストナイト(米国NYCO
社製、ウエラストカップ10M-1100) 20
重量部及び平均繊維径0.2ミクロン、平均繊維長
20ミクロンのチタン酸カリウム単結晶繊維(大

塚化学株式会社製、テイスモD-102) 10重
量部を混合機で混合した後、単軸スクルー型押
出機を用い、シリンダー温度270℃で熔融混練
してストランド状に押出した後、水浴で冷却しベ
レット状に切断後、乾燥してポリアミド樹脂組成
物を得た。

このベレットを用いて試験片を成形し、物性試
験に供すると共に、金属メッキを施してメッキ性
を試験した。

その結果は、第1表に記載した通りであった。

実施例2～3

第1表に記載した如くに構成成分を変えた以外
は、実施例1と同様に実施した。

その結果は、第1表に記載した通りであった。

比較例1～3

比較の為、チタン酸カリウム繊維、ワラストナ
イト及びナイロン6の何れかを使用しない場合の
試験結果を、比較例として第1表に示した。

第 1 表

実施例(例)又は比較例(比)番号	比3	比2	比1	例3	例2	例1	成分	配合	量	メ	ン	キ	前	の	特	性
ナイロンMXD6	50	45	40	28	45	55	重量%			kg/cm						
ナイロン66	10	10	10	10	10	10	重量%			%						
ナイロン6	0	5	10	15	5	5	重量%			10 ³ kg/cm						
ワラストナイト	30	35	40	44	30	20	重量%			kg/cm						
チタン酸カリウム繊維	10	5	0	5	10	10	重量%			kg/cm						
引張強度	1245	818	850	1153	1233	1053	kg/cm									
引張伸び率	1.60	1.02	2.82	2.18	1.53	1.33	%									
引張伸び率	105	84.7	104	104	104	97.7	10 ³ kg/cm									
山形引張強度	1750	1282	1638	1945	1830	1883	kg/cm									
山形引張伸び率	104	78.6	80.7	97.5	94.5	88.6	10 ³ kg/cm									
アイソント付膜 1/4ドッチつき	3.0	2.5	4.5	4.0	3.0	2.5	kg-cm/cm									
アイソント付膜 1/4ドッチなし	39.9	18.9	41.8	54.0	36.6	40.3	kg-cm/cm									
熱変形温度	180	143	134	155	175	175	℃									
比重	1.59	1.44	1.57	1.66	1.58	1.47	—									
メッキ層密着強度	0.9	0.5	1.3	1.4	1.4	1.2	kg/cm									
メッキ面外観	△	×	○	○	○	○										

・はホワイトカーボンS10を用